

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107770

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> G 0 3 F 7/26 7/038 H 0 1 L 21/027	識別記号 5 1 1 5 0 5	序内整理番号 7124-2H 7124-2H	F I	技術表示箇所 7352-4M H 0 1 L 21/30 3 6 1 S
---	------------------------	------------------------------	-----	---

審査請求 未請求 請求項の数4(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-267672

(22)出願日 平成3年(1991)10月16日

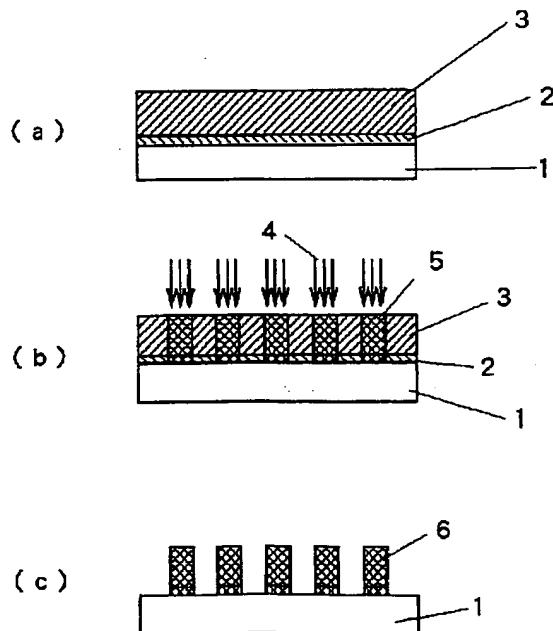
(71)出願人 000002897  
大日本印刷株式会社  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
(72)発明者 荒井 祐美  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
(72)発明者 栗原 正彰  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
(72)発明者 高橋 洋一  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 レジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 レジストの裾部分での食い込み現象を防止し、断面が垂直なレジストパターンを形成する。

【構成】 基板面に架橋密度が大きなレジストパターンが得られる第1のレジスト層を形成した後に、第1のレジスト層よりも架橋密度が小さなレジストパターンが得られる第2のレジスト層を少なくとも1層を形成し、基板上に多層のレジスト層を設けた後に露光することを特徴とするレジストパターンの形成方法であり、レジストとして化学增幅型レジストを用いる場合には、酸発生剤の濃度の大小で架橋密度の大小を調整することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にレジストパターンを形成する方法において、基板面に架橋密度が大きなレジストパターンが得られる第1のレジスト層を形成した後に、第1のレジスト層よりも架橋密度が小さなレジストパターンが得られる第2のレジスト層を少なくとも1層を形成し、基板上に多層のレジスト層を設けた後に露光することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項2】 第1のレジストと第2のレジストが化学増幅型レジストであることを特徴とする請求項1記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項3】 第1のレジストの酸発生剤の濃度が第2のレジストよりも大きいことを特徴とする請求項2記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項4】 第1のレジスト層と第2のレジスト層の間には、両レジストの混合を防止する混合防止膜を設けたことを特徴とする請求項1記載のレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LSI、超LSI等の高密度集積回路、フォトマスク等を製造する際のレジストパターンの形成方法に係り、特に微細なパターンを高精度に形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 IC、LSI、超LSI等の半導体集積回路は、シリコーンウエハ等の基板上にレジストを塗布し、ステッパ等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチング等のいわゆるリソグラフィー工程を繰り返すことにより製造されている。

【0003】 半導体集積回路の高集積化、高性能化はとどまるところを知らず、パターンの線幅もますます超微細化、高精度化している。代表的なLSIであるDRAMを例にとると、形成されるレジストパターンの線幅は、1Mビットで1.2μm、4Mビットで0.8μm、16Mビットで0.6μm、64Mで0.35μmとますます微細化が要求されており、露光方法、リソグラフィープロセス、レジスト等の研究が行われている。

【0004】 次世代の微細パターンを形成するためのレジストとして、化学増幅型のレジストが開発され、最先端デバイスの製造に使用されている。化学増幅型レジストは、一般的なネガ型で説明すると、クレゾールノボラック樹脂あるいはポリビニルフェノール樹脂のようなベース樹脂と架橋剤及び酸発生剤の混合物からなり、光等の電離放射線の照射により酸が発生し、発生した酸を触媒として加熱することにより架橋剤がベース樹脂を架橋し、未露光部分を現像により除去しネガ型のレジストパターンを形成するものである。このレジストは、クレゾールノボラック樹脂のようなベース樹脂で耐ドライエッティング性を、酸発生と熱架橋による化学反応によって高

50

2

感度を、非膨潤型のアルカリ現像にて高解像度をそれぞれ確保しており、従来両立できなかった耐ドライエッティング性と高感度、高解像度の全てを満足する画期的なレジストである。そして、この化学増幅型のレジストは次世代のデバイス製造のための露光方法として有力な1線、エキシマレーザ、電子線、X線用等の種々のものが開発されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した化学増幅型レジストはシリコーンウエハ等の基板上では0.3μmレベルの微細パターンが容易に形成可能であるが、アルミニウム膜、SOG (Spin-on-glass) 膜及びクロム膜等の上では現像後のレジストパターンの裾部分が食い込み(ネッキング)、垂直な断面形状を有するレジストパターンが得られないという問題があった。

【0006】 すなわち、図2は従来の化学増幅型レジストのレジストパターンの形成方法を示すものであるが、図2(a)に示すように、基板21上に化学増幅型レジストをスピニコーティング法等により均一に塗布し、60~200℃で5~60分間程度加熱乾燥処理を施し、厚さ0.3~2.0μm程度のレジスト層22を形成する。次に、図2(b)に示すように、レジスト層22にフォトマスクを使用あるいは直接に描画して電子線等によってパターンの露光23をする。露光部分24には、酸発生剤から酸が発生し、加熱によって酸を触媒としたレジストのベース樹脂の架橋反応を進め、次いで、図2(c)のように所定の現像液によって現像した後にリンスしレジストパターン25を得るが、得られるレジストパターンは裾部分に食い込み26が生じ、微細なレジストパターンが形成できなかったり、形成したレジストパターンをマスクとして基板を加工する際、精度の悪い加工しかできないといった大きな問題があり、レジストとしては、種々の優れた特性を有しているものの十分なレジストパターンを形成することはできなかった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、化学増幅型レジストのネッキング現象を効果的に防止して、高精度の微細パターンを安定的に形成する方法を提供することにある。

【0008】 すなわち、従来のリソグラフィープロセスを大幅に変更することなく、化学増幅型レジストを安定して使用できる方法であり、基板上に化学増幅型レジスト薄膜を形成する際に、酸発生剤の濃度の高いレジスト層を形成し、その上に酸発生剤の濃度が通常のレジスト層を形成することによって、裾部分の食い込み(ネッキング)を防止し、パターン脱落等の無い高精度の微細パターンを安定して形成するものである。

【0009】 架橋反応を引き起こす酸発生剤は、レジスト膜中で濃度分布あるいは基板の材質によって酸の発生

が低下し、このために基板界面での架橋密度が低くなり、基板との界面で食い込み現象が生じるものと考えられる。

【0010】そこで、本発明は、レジストの基板との界面での架橋密度を低下させないために、酸発生剤の濃度の高い第1のレジスト層を基板面に形成し、その上に通常の酸発生剤濃度の第2のレジスト層を形成することによって、基板界面での架橋密度を高め、ネッキング等を防止して、基板の種類によって密着性が不安定だった化学增幅型のレジストを安定的に使用可能としたものである。第1のレジストは、ベース樹脂、架橋剤、酸発生剤の混合物からなる通常使用されているレジストに酸発生剤をさらに添加し、また、第2のレジストにはあらかじめ酸発生剤が配合されたレジストをそのまま使用することができるが、第1のレジスト、第2のレジストのいずれも所望の配合によって調整しても良い。

【0011】以下に図面を参照して、本発明のレジストパターンの形成方法を説明する。図1 (a) に示すように、基板1上に酸発生剤を通常のレジストよりも10～50%多く含んだ化学增幅型レジスト(A)をスピンドルコート法等により均一に塗布し、加熱乾燥処理を60～200℃で5～60分間施し、厚さ0.01～0.3μm程度の第1のレジスト層2を形成する。続いてこの上に通常の化学增幅型レジスト(B)を同様に塗布し、加熱乾燥処理を施し、厚さ0.3～2.0μm程度の第2のレジスト層3を形成する。また、2層目のレジストが1層目のレジストと相溶性がある場合には、1層目と2層目の間にポリビニルアルコール等の溶剤がレジストを溶解しない物質からなる混合防止膜の薄膜を設けることが好ましい。

【0012】次に、図1 (b) に示すように、レジスト層2、3を電子線等の電離放射線でフォトマスクを介して、あるいは直接に描画して露光4する。露光後に加熱して露光部分5での架橋反応を進め、続いて所定の現像液で現像し、リソフリ液でリソフリして、図1 (c) に示すようなレジストパターン6を形成すると、裾部分の食い込み現象等のないレジストパターンが形成される。

### 【0013】

【作用】化学增幅型レジスト層の基板面の酸発生剤の濃度を高くし、レジストパターンの裾部分の食い込み現象及び解像度の劣化等を防止することができ、従来のリソフリーフロセスを大幅に変更することなく高精度のレジストパターンを安定して形成することが可能となる。

### 【0014】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

化学研磨された縦、横125mmの高純度合成石英ガラス基板上に、800nm厚のクロム薄膜と400nm厚

の低反射クロム薄膜とを成膜した2層構造のフォトマスク基板上に、酸発生剤として、1, 1-ビスバラクロロ2, 2, 2-トリクロロエタンを15%添加した化学增幅型レジスト(シブレイ社製 SAL 601)をスピンドルコート法により塗布し、90℃で30分加熱処理して、厚さ0.2μmの均一なレジスト薄膜を得た。このレジスト薄膜の上にポリビニルアルコールの水溶液をスピンドルコート法により均一に塗布し、70℃で10分間加熱して、厚さ50nmのポリビニルアルコールから成る膜を形成した。

【0015】次いで、ポリビニルアルコールの薄膜上に、酸発生剤を格別には増加させていない化学增幅型レジスト(シブレイ社製 SAL 601)をスピンドルコート法により塗布し、90℃で30分加熱処理して、厚さ0.5μmの均一なレジスト薄膜を形成した。

【0016】得られたレジスト層を電子線露光装置によりパターン描画を行った。この時の加速電圧は20kVで、露光量は10μC/cm<sup>2</sup>で露光した。続いて、105℃にて5分間、露光後ペーク(PEB)を行った後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを主成分とするアルカリ水溶液にて現像し、純水にてリソフリしてレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンには、レジストの裾部分が食い込むネッキング現象が見られず良好なものであった。

### 【0017】実施例2

アルミニウムを成膜した直径150mmのシリコンウェハ上に、酸発生剤としてトリプロモメチルアリルスルホンを25%添加した化学增幅型レジスト(シブレイ社製 SNR-248)をスピンドルコート法により塗布し、ホットプレート上で90℃で2分加熱処理して、厚さ0.15μmの均一なレジスト薄膜を得た。続いて、このレジスト薄膜の上にポリビニルアルコールの水溶液をスピンドルコート法により均一に塗布し、ホットプレート上で70℃で1分間加熱して、厚さ50nmのポリビニルアルコールから成る膜を形成した。続いてこの上に、化学增幅型レジスト(シブレイ社製 SNR-248)をスピンドルコート法により塗布し、ホットプレートにて100℃で2分間、加熱処理して、厚さ1.0μmの均一なレジスト薄膜を得た。

【0018】次に、得られたレジスト層に、電子線露光装置により加速電圧20kV、露光量は4μC/cm<sup>2</sup>で露光してパターン描画を行った。

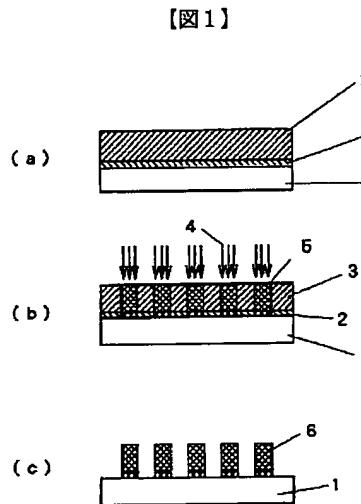
【0019】次いで、140℃で60秒間露光後ペーク処理をした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを主成分とするアルカリ水溶液にて現像し、純水にてリソフリして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、0.35μmの線幅および間隔を有する基板面に垂直なパターンが形成された。

### 【0020】比較例1

化学研磨された縦、横125mmの高純度合成石英ガラス基板上に、800nm厚のクロム薄膜と400nm厚の低反射クロム薄膜の2層構造をしたフォトマスク基板上に、化学增幅型レジスト（シブレイ社製 SAL 601）をスピンドルコート法により塗布し、90°Cで30分加熱処理して厚さ1.0μmの均一なレジスト薄膜を得た。

【0021】次に、これらの基板に、電子線露光装置によりパターン描画を行った。この時の加速電圧は20kVで、露光量は10μC/cm<sup>2</sup>で露光した。続いて、105°Cにて5分間、露光後ペークを行った後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド主成分とするアルカリ水溶液にて現像し、純水にてリーンしてレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、レジストパターンの裾部分が食い込んでおり、またレジストの剥離も生じていた。

10



【図1】

## 【0022】

【発明の効果】本発明のレジストパターンの形成方法では、基板面に接した側に架橋密度の高いレジスト層を形成し、その上には通常の架橋密度のレジスト層を形成することによって、レジストの裾部分での食い込み現象を防止し、高精度のレジストパターンを安定して形成することが、従来のリソグラフィープロセスを大幅に変更することなく実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジストパターンの形成工程を示す図。

【図2】従来のレジストパターンの形成工程を示す図。

## 【符号の説明】

1…基板、2…第1のレジスト層、3…第2のレジスト層、4…露光、5…露光部分、6…レジストパターン、  
21…基板、22…レジスト層、23…露光、24…露光部分、25…レジストパターン、26…食い込み

【図2】

